

Application of Microwave Technology in Petrochemical Industry

Junjun Zhang^{1,2}, Yuting Bai^{1*}, Kaiyuan Shao², Wenxiang Hu^{2,3*}

¹School of Pharmacy, Hubei University of Science and Technology, Xianning Hubei

²Jingdong Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory, Beijing Excalibur Space Military Academy of Medical Sciences, Beijing

³Aerospace Systems Division, Strategic Support Troops, Chinese People's Liberation Army, Beijing
Email: *xybyt0628@163.com, *huwx66@163.com

Received: Feb. 14th, 2019; accepted: Feb. 28th, 2019; published: Mar. 8th, 2019

Abstract

This paper introduces the latest application progress of microwave technology in the petrochemical industry, including dehydration, denitrification, desulfurization, deacidification, etc. Finally, it is concluded that microwave technology is an environmentally-friendly, efficient and energy-saving new process. The new method, in various related fields in the petrochemical industry, has shown its enormous advantages compared with traditional processes, and the development and application prospects will be very broad.

Keywords

Microwave Technology, Petrochemical, Dehydration, Desulfurization

微波技术在石油化工中的应用

张军军^{1,2}, 白育庭^{1*}, 邵开元², 胡文祥^{2,3*}

¹湖北科技学院药学院, 湖北 咸宁

²北京神剑天军医学科学院京东祥鹤微波化学联合实验室, 北京

³中国人民解放军战略支援部队航天系统部, 北京

Email: *xybyt0628@163.com, *huwx66@163.com

收稿日期: 2019年2月14日; 录用日期: 2019年2月28日; 发布日期: 2019年3月8日

摘要

主要介绍了微波技术在石油化工行业中的应用进展, 其中包括脱水、脱氮、脱硫、脱酸等方面, 结果表

*通讯作者。

明,微波技术作为一种环保、高效、节能的新工艺、新方法,在石油化工行业中的各个相关领域,相比传统工艺都展示出其巨大的优势,发展应用前景将十分广阔。

关键词

微波技术, 石油化工, 脱水, 脱硫

Copyright © 2018 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

微波技术起源于 20 世纪 30 年代,最初应用于通讯领域。微波技术在通讯以外的使用可追溯到 20 世纪 50 年代,而它在石油化工领域的应用自 80 年代后期才逐渐的发展起来,并越来越显示出微波技术应用在石油化工领域的潜力,不断展现出其广阔的应用前景。

微波是指频率为 300 MHz~3000 GHz 的电磁波,是无线电波中一个有限频带的简称,即波长在 1 mm~1 m 之间的电磁波,波段位于电磁波谱的红外辐射和无线电波之间,是一种非电离电磁能。近些年以来,微波以其高效、节能、均匀、环保等诸多优势得到广泛关注,并逐渐成为一种新型能源,广泛应用于相关领域。

2. 微波技术在石油化工中的应用

2.1. 原油脱水

近年来,随着原油开采进入中后期,不得不采用大量注水的办法提高采收率,采出的原油水含量巨增。原油含水对原油储运、加工、产品质量及设备等均造成很大影响[1][2]。原油脱水历来是石油开采及加工生产中最重要的环节之一。而原油脱水的关键是原油乳状液的破乳。目前国内油田普遍采用热化学和电化学脱水工艺[3]。由于热化学和电化学法存在着耗能大、破乳剂的加入量大、脱水后水质差、污染环境等不足,国内外都致力于开发一种高效、低耗、无污染或低污染的原油脱水方法。微波作为一种清洁、高效的能源,近几十年来越来越受到重视。原油可通过微波加热的方式进行破乳脱水,微波加热不同于传统的热传导加热方式,是由内向外的加热,能使物质瞬间提升温度,并且产生强电磁场,使极性分子高速运动,破坏油水界面膜,达到破乳的效果[4]。微波脱水的速度和效果是重力沉降、化学脱水和加热脱水等方法所不能比拟的[5]。胡同亮[6]等用 SH9402 微波反应系统(北京石油化工科学研究院研制,频率: 2450 MHz,功率: 0~750 W 连续可调)对原油脱水进行研究,考察微波辐射时间、压力、功率、原油性质及水含量等因素对微波辐射原油脱水的影响,为其工业生产提供依据。赵杉栋[7]等采用海水稀释-微波辐射协同作用的方法对大庆高稠油进行了脱水试验。证实了微波技术用于原油脱水不仅可行,而且就即时脱水率、总脱水率、沉降时间以及能耗、环保等方蕊来看,具有其他脱水方式无可比拟的优越性。

2.2. 催化裂化柴油

随着柴油机车应用的日益广泛,柴油机车尾气排放的 NO_x 对空气的污染,已造成一些大城市的空气污染由煤烟过渡到机动车排放物。所以,进行柴油脱氮技术的研究具有重要的社会意义和环境效益。柴油中含氮化合物的存在形式主要是苯胺、吡啶、喹啉及其衍生物以及吡咯、吡啶、咪唑及其衍生物。其

中苯胺类、吡啶类、喹啉类等含氮化合物的氮原子上存在孤对电子, 具有弱碱性, 被称为碱性含氮化合物[8]。碱性含氮化合物会中和催化剂上的酸性, 使催化剂上的活性中心减少, 造成催化剂失活[9]。目前从柴油中脱氮的方法分为加氢精制和非加氢精制 2 种, 其中加氢精制工艺已较为成熟, 精制的收率高、产品安定性好, 但脱氮率较低, 并且需要充足的氢源, 设备投资及操作费用高, 在应用上受到很大的限制。因此, 研究者把目光转向设备投资少、操作费用低的非加氢脱氮工艺, 而微波脱氮就是其中一种前景广阔的方法[10]。郭文玲[11]等根据萃取理论, 提出了一种以微波辅助络合萃取的脱氮方法。实验证明采用含微量 AlCl_3 的 95%乙醇溶液, 在微波辐射条件下可有效脱除柴油中的碱性含氮化合物, 采用微波辐射脱除柴油中碱性含氮化合物, 在辐射功率 225 W、辐射时间 5 min、辐射压力 0.3 MPa、剂油比 0.7 条件下, 碱性氮脱除率可达 92.0%, 回收率为 96.0%。由此可以看出微波辐射在脱除柴油碱性含氮化合物方面有着广阔的发展前景。

2.3. 脱硫

油晶中的硫化物主要以硫醚和噻吩的形式存在, 其在原油中的质量分数约为 16%。硫的存在给使用、环境、油品精制及油品质量带来很大影响。在原油炼制过程中, 非活性的有机硫化物会发生分解, 生成的硫和硫化氢等活性硫会腐蚀油罐和设备, 对生产安全构成极大威胁, 因此对石油产品必须进行深度脱硫[12]。

柴油脱硫的方法较多, 主要包括加氢脱硫(HDS)和非加氢脱硫(NHDS)两大类。目前比较成熟的技术是 HDS 技术, 但此技术的耗氢量高、投资大费用高、操作条件苛刻, 难以被广泛采用。非加氢脱硫技术受到越来越多的关注, 它主要包括吸附脱硫、生物脱硫、络合脱硫、氧化脱硫、萃取脱硫等[13]。其中, 氧化脱硫(ODS)技术具有脱硫率高、反应条件温和、工艺流程简单、设备投资和操作费用低等优点, 是一项非常有前景的脱硫技术。脱硫技术的原理是: 将柴油中噻吩类硫化物用合适的氧化剂氧化成砜和亚砜, 然后在含硫化合物的硫原子上引入多个氧原子, 再用溶剂抽提的方法将砜和亚砜从油品中脱除, 所使用的氧化剂可经过再生后循环使用[14]。现今, 国内外已研究了许多氧化体系, 如甲酸/ H_2O_2 氧化(ODS)体系, 但是该体系存在反应时间长、柴油收率低等缺点。因此清洁高效的微波技术作为一项新技术受到了广泛关注, 并且该技术在脱硫方面取得了一定的效果, 文献[15]指出, 在以 H_2O_2 为氧化剂, 在微波辐射的条件下, 柴油脱硫率达到了 60%。

张玲[16]等以甲酸/ H_2O_2 混合体系为氧化剂, 研究了在微波条件下 H_2O_2 的浓度、辐射功率、辐射压力、萃取剂与油体积比、恒压时间等对氧化脱硫反应的影响。实验结果表明: 以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ 为氧化剂, DMF 为萃取剂, 采用微波辐射对柴油进行氧化脱硫, 具有脱硫率高, 油品回收率高, 清洁高效的优点, 有着广阔的应用前景。

2.4. 脱酸

近年来, 由于原油的变稠, 常压二线馏分油的酸度显著变大。引起酸度变大的物质中环烷酸占 90% 以上。由于其存在会造成许多危害, 腐蚀生产和储运设备; 生产过程中易产生乳化现象, 损坏发动机; 降低油品的使用性能和柴油的安定性。并且环烷酸又是一种宝贵的化工原料, 所以有必要研究新型、无污染、高效的柴油脱酸精制方法[17]。目前国内外柴油脱酸精制方法有化学精制法、物理萃取法、氨化学法、吸附分离法、络合萃取法、膜分离法[18][19]等。碱洗 - 电精制法的废液污染环境, 并且在精制过程中损耗油品。加氢精制法工艺复杂、受氢源限制、费用较高, 不能回收环烷酸。溶剂抽提精制的柴油色度较差。氨化学法、吸附精制等都存在操作费用高的问题[20]。为克服上述方法不足, 黄福明[21]对常压二线馏分油进行了微波脱酸精制研究。研究了在微波条件下剂油体积, 辐射压力, 恒压辐射时间, 静置

时间, 辐射功率对脱酸反应的影响。实验结果表明: 剂油体积比为(0.2~0.25):1、压力为 0.04~0.06 MPa、恒压辐射时间为 6 min、微波功率为 375 W、静置时间为 25 min 为常压二线馏分油微波辐射精制的最佳工艺条件。采用微波辐射对原油脱酸, 有着良好的应用前景。

3. 小结

微波技术作为一种环保、高效、节能的新工艺、新方法, 在石油化工行业中的各个相关领域, 相比传统工艺具有一定的优势。采用微波辐射对原油、柴油进行脱水、脱氮、脱硫、脱酸等, 效果好, 油品回收率高, 有良好的应用前景。但是微波技术目前仅处于实验室研究阶段, 工业放大缺少系统的数据支撑, 欲将微波技术应用于实际工艺生产中仍有很长的路要走[22]。

此外, 微波技术虽然作为一种新兴技术可以在石油化工行业得到广泛的应用, 但在其热效应和非热效应等方面还缺少完整的基础理论体系, 下一步需就该方面进行深入研究, 建立完整的基础理论体系[23][24], 为微波技术的长久发展与广泛应用打好基础[25]。

参考文献

- [1] Fang, C.S. and Lai, P.M.C. (1995) Microwave Heating and Separation of Water in Oil Emulsions. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **30**, 46-57. <https://doi.org/10.1080/08327823.1995.11688257>
- [2] Wang, Y.X. and Wang, J.H. (2007) Study of the Microwave Dehydration of Crude Oil and the Sodium Chloride Method. *Materials Review*, 48-50.
- [3] 刘梦绯, 戴静君, 毛炳生. 微波辐射加热高凝油脱水研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2010, 18(1): 1-5.
- [4] Zhou, C.H., Zeng, M., Li, Q., et al. (2014) Viscosity Reduction and Dehydration of Crude Oil by Radiation. *The Chinese Journal of Process Engineering*, **14**, 96-100.
- [5] 刘惠玲, 等. 微波脱水技术[J]. 油气地面工程, 1992, 11(4): 23-25.
- [6] 胡同亮, 李萍, 张起凯, 等. 微波辐射法原油脱水的研究[J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(2): 6-8.
- [7] 赵杉林, 毛燎原, 张起凯, 等. 海水稀释——微波辐射协同作用高稠油脱水研究[J]. 石油学报: 霸油加工, 2007, 23(2): 62-67.
- [8] 刘长久, 张广林. 石油和石油产品中非烃化合物[M]. 北京: 中国石化出版社, 1991: 182-238.
- [9] 赵婷, 付兴国. 质谱法鉴定催化裂化柴油中含氮化合物[J]. 燃料处理技术, 2004(85): 1463-1472.
- [10] Yang, X.G., Tan, W. and Tan, X.F. (2007) Thermochemical Demulsification of High Water-Content Crude Oil. *Chemical Industry and Engineering*, **24**, 236-239.
- [11] 郭文玲, 赵杉林, 纪绪强, 等. 微波辐射脱除柴油中碱性氮化物实验研究[J]. 化工科技, 2006, 14(2): 32-35.
- [12] Zhang, L., Li, P., Zhang, Q.K., et al. (2007) Study on New Method of Diesel Desulfurization under the Condition of Microwave. *Science & Technology in Chemical Industry*, **15**, 13-16.
- [13] 王豪, 唐晓东, 周建军, 等. 柴油氧化脱硫技术研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(1): 38-41.
- [14] 赵杉林, 孔令照, 李萍, 等. 微波辐射柴油脱硫实验研究[J]. 化工科技, 2005, 13(3): 1-4.
- [15] 张玲, 李萍, 张起凯, 等. 微波作用下柴油脱硫新方法的研究[J]. 化工科技, 2007, 15(1): 13-16.
- [16] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [17] 唐晓东, 高纯林, 诸林, 等. 直馏柴油脱酸工艺研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(1): 19-21.
- [18] 范维玉, 时书信, 南国枝. 柴油无污染脱酸精制工艺研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1997(1): 70-73, 119.
- [19] 高亚琴. 柴油低温流动改进剂的研制[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2006.
- [20] 祁强, 李萍, 张起凯, 等. 微波技术在石油加工中的应用研究进展[J]. 石化技术与应用, 2009, 27(2): 176-180.
- [21] 黄明福, 赵杉林, 杨柯, 等. 常压二线馏分油微波脱酸新方法研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 628-630.
- [22] 朱玉龙, 田义斌, 秦一鸣, 等. 微波技术在石油化工行业中的应用进展[J]. 当代化工, 2014(5): 870-872, 886.
- [23] 胡文祥, 王建营. 协同组合化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

- [24] 付梦蕾, 曲有乐, 马密霞, 韩谢. 书评:《协同组合化学》[J]. 比较化学, 2018, 2(1): 11-15.
<https://doi.org/10.12677/CC.2018.21003>
- [25] 胡文祥. 《微波化学》创刊词——唯有微波可壮志敢教化学换新天[J]. 微波化学, 2017, 1(1): 1-2.
<https://doi.org/10.12677/mc.2017.11001>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2576-1110, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mc@hanspub.org